

# METHOD FOR CONVERTING PETROLEUM HYDRO- CARBON IN THE PRESENCE OF FLUIDIZED BED CATALYST PARTICLES AND EQUIPMENT THEREFOR

**Publication number:** JP1294794 (A)

**Publication date:** 1989-11-28

**Inventor(s):** JIYANNRUI MOREON; JIYANNBERUNAARU SHIGOO;  
JIYANNKUROODO KURUUSERU +

**Applicant(s):** TOTAL FRANCE [FR] +

**Classification:**

- international: **B01J8/24; C10G11/00; C10G11/18; C10G11/20; C10G51/04; B01J8/24; C10G11/00; C10G51/00; (IPC-1-7): B01J8/24; C10G11/00; C10G11/20**  
- European: C10G11/18

**Application number:** JP19880335711 19881228

**Priority number(s):** FR19870018375 19871230; CN19891000052 19881230

**Also published as:**

 JP2509314 (B2)  
 EP0323297 (A1)  
 EP0323297 (B1)  
 ZA8809689 (A)  
 GR3002175 (T3)

more >>

Abstract not available for JP 1294794 (A)

Abstract of corresponding document: **EP 0323297 (A1)**

Process for the conversion of petroleum hydrocarbons in the presence of catalyst particles in a fluidised phase in a tubular reaction zone with essentially upward or downward flow, this process comprising at least one stage of steam cracking of at least one light hydrocarbon cut and a stage of catalytic cracking of at least one heavy hydrocarbon cut. The steam cracking is carried out by bringing into contact, in a fluidised bed of catalyst particles, the said light hydrocarbons and a quantity of steam equal to at least 20% by weight, the resulting temperature being between 650 and 850 DEG C. The catalytic cracking of the heavy hydrocarbons is carried out by injecting into the catalyst suspension effluents from the upstream part of the reaction zone, so that the temperature of the mixture is between 500 and 650 DEG C and is then returned to a temperature of between 475 and 550 DEG C.

.....  
Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

③ 日本国特許庁 (J P)

④ 特許出願公開

⑤ 公開特許公報 (A) 平1-294794

⑥ Int. Cl. 4 識別記号 庁内整理番号 ⑦ 公開 平成1年(1989)11月28日  
C 10 G 11/00 6958-4H  
B 01 J 8/24 6918-4G  
C 10 G 11/20 6958-4H審査請求 未請求 請求項の数 13 (全11頁)

⑧ 発明の名称 流動床触媒粒子の存在における石油炭化水素の転化法およびこの方法を実施する装置

⑨ 特 願 昭63-335711

⑩ 出 願 昭63(1988)12月28日

優先権主張 ⑪ 1987年12月30日 ⑫ フランス (F R) ⑬ 6718375

⑭ 発 明 者 ジャン・ルイ、モレオン フランス国マルリ、ル、ロワ、アブニユ、ド、ラブルボワール、22

⑮ 出 願 人 コンパニー、ド、ラフイナージュ、エ、ド、デイストリビュション、トータル、フランス

⑯ 代 理 人 弁理士 佐藤 一雄 外3名  
最終頁に続く

明細書の序言(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称

流動床触媒粒子の存在における石油炭化水素の転化法およびこの方法を実施する装置

2. 特許請求の範囲

1. 本質的に上昇流式または下降流式の管状反応区域の上流部分において少なくとも一種の軽質炭化水素留分を蒸気クラッキングする少なくとも1段階と、前記反応区域の下流部分において少なくとも一種の重質炭化水素留分を触媒クラッキングする段階と、使用する触媒粒子を浮遊分離する段階と、これらの粒子上に堆積したコーキスの少なくとも1つの燃焼区域において触媒を再生する段階と、再生された触媒を反応区域の供給部分に循環させる段階とを含む流動床触媒粒子の存在における石油炭化水素の転化法において、

前記蒸気クラッキングは、触媒粒子の流動床内部において、前記軽質炭化水素と、この軽質炭化

水素量の少なくとも20重量%、好ましくは30乃至50重量%に等しい量の水蒸気とを接触させる事によって実施され、前記接触から発生する温度は650乃至850度、好ましくは700乃至800度の範囲内にあり、

重質炭化水素の触媒クラッキングは、反応区域の上流部分から来た流出物を触媒層の層質中に噴射する事によって実施され、混合物温度は最初に炭化物温度以上50乃至650度の範囲内にあり、つぎに重質炭化水素の噴射点のすぐ下流に、反応区域の出口条件において完全に蒸発する炭化水素留分を噴射する事によって、475乃至550度の温度範囲内に流される事と特徴とする方法。

2. 蒸気クラッキングされる軽質炭化水素留分は、飽和軽質ガス、ガソリン、ナフサおよび/またはガス油を含む事と特徴とする請求項1に記載の方法。

3. 前記の軽質炭化水素はその露点の順序に従って前記反応区域の上流から下流にかけて少な

特開平1-294794(2)

くとも2区域に噴射され、最終残留率が最高温度区域に導入される事の特徴とする請求項2に記載の方法。

4. 触媒クラッキングされる重質炭化水素挿入物は、大気圧露点または真空露点型物型挿入物を含み、この挿入物の少なくとも20重量%は550℃以上の露点を有する事の特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の方法。

5. 重量挿入物の噴射点のすぐ下流において噴射される炭化水素留分は、その大部分が反応区域から出た流出物の分留から生じたHCOまたはLCOの範囲から成る事の特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の方法。

6. 反応区域の下流に噴射される炭化水素留分は凝状で噴霧され、これらの滴の少なくとも80%は100ミクロン以下の直径を有する事の特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の方法。

7. 触媒粒子は、それぞれ排出ガスの排出口段を越えた別個の2燃焼室中において、粒子上に

堆積したコークスを燃焼する事によって再生される事の特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の方法。

8. 触媒量とクラッキングされる挿入物量との比は、反応器下流部分において4、0乃至12、0の範囲内にある事の特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の方法。

9. 反応器流出物の分留から生じたエチレンはオリゴマー化反応器の中に送られ、このオリゴマー化反応器の流出物が反応器の上流区域に供給される事の特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載の方法。

10. 本質的に上昇流式または下降流式の環状反応器(1)の中において石油留分を触媒粒子と高温接触させる反応区域と、前記粒子とクラッキングされた前記留分とを分離分離する手段と、触媒粒子のストッピング手段(18)と、これらの粒子上に堆積したコークスの燃焼によって粒子を再生する手段(21、26)と、再生された粒子を前記反応器の供給箇所へ循環させる手段

(2)とを含む石油留分の触媒流動床型軽化装置において、前記装置は前記環状反応器の上流部分の中に、軽質炭化水素、ガソリンまたはガス油などの少なくとも一種の軽質炭化水素留分を、この炭化水素留分の少なくとも20重量%、好ましくは30〜50重量%に等しい量の水蒸気と共に噴射する手段(7、8)を含み、その結果、重質炭化水素挿入物の中において650〜850℃の温度の混合物が得られ、また前記装置は質状反応器の下流部分において、より重質の少なくとも一種の炭化水素挿入物を、混合物温度がこの炭化水素挿入物の露点温度より高く500〜650℃の範囲に含まれる条件下で霧状噴射する第1手段(11)と反応区域の出口条件において完全に蒸発する炭化水素留分を噴射するために前記重質炭化水素挿入物の噴射区域のすぐ下流に配置された第2霧化噴射(14)とを含む事の特徴とする装置。

11. 前記噴射手段(11)は、前記重質炭化水素挿入物を、少なくとも80%が100ミクロン以下の直径を有する滴状に霧化する事の特徴

とする請求項10に記載の装置。

12. 反応区域の上流部分に、逐次にエタン、つぎにガソリンを噴射するための手段(7、8)を含む事の特徴とする請求項10または11のいずれかに記載の装置。

13. 前記第2噴射手段(14)はLCOまたはHCOを供給され、またこれらの噴射手段(14)は、反応区域の出口における温度を実質的に475℃乃至500℃の範囲内の一定温度に保持するためこの温度を測定する手段に接続された温度制御手段(48)を含む事の特徴とする請求項10乃至12のいずれかに記載の装置。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 【産業上の利用分野】

本発明は、同一反応区域において、重質炭化水素の触媒クラッキングと同時に軽質炭化水素挿入物の軽質炭化水素クラッキングによってオレフィン、特に2〜4の炭素原子を有するオレフィンを生成する事のできる軽化方法および軽化装置に関する

ものである。

#### (従来技術と問題点)

周知のように、石油工業および石油関連工業において炭化水素クラッキング工程が一般に使用され、これらの工程は温度上昇によって炭化水素分子を小分子量に分割するにある。熱クラッキングと触媒クラッキングの2型のクラッキングがあり、一方は温度作用のみを使用し、他方は触媒の活性部位を使用する。

従来の蒸気クラッキングユニット、すなわち水蒸気熱クラッキングユニットにおいては、炭化水素投入物が管状加熱炉の中で断続的に加熱され、これは完全に熱反応であって、主として最大熱流を受ける管部分において生じる。これらの管の温度はクラッキングされる炭化水素の性質によって決定される(これらの炭化水素は一般にエタンまたは炭化石油ガスすなわちLPGまたはガソリン、ナフサまたは場合によってはガス油である)。投入物の性質のいかに拘らず、この温度は常に非常に高く、700℃以上である。しかしこの温

度は工程の実施条件により、また追加加熱エネルギーを使用する加熱炉の操作の複雑化の故に最高850℃での温度に制限される。

従来の流動床クラッキングユニット(Fluid Catalytic CrackingまたはFCC法)においては、炭化水素投入物、一般にガス油または蒸留残留物などの重質投入物が、その蒸気の中に懸濁保持されたクラッキング触媒と接触させられる。クラッキングによって所望の分子価範囲に達し、これに對應して沸点が低下した後、触媒を生成物から分離し、ストリーピングし、その上に堆積したコークスの燃焼によって再生され、つぎに再びクラッキングされる投入物と接触させる。

一般にこの触媒クラッキング反応は450～550℃での温度範囲で実施される。またこの反応は、クラッキングユニットが追加の加熱エネルギーを使用せずに熱平衡するように実施される。言い換えれば、反応中に触媒上に堆積したコークスの燃焼によって再生された触媒が、反応部における種々の下記のような熱必要量に對應しなければな

らない。すなわち、

— 凝状投入物の予熱。

— この投入物の蒸発。

— 全体として吸熱反応である種々の反応の必要とする熱量の付加。

従って、蒸気クラッキング法および触媒クラッキング法は、相異なる性質の炭化水素投入物をさらに相異なる反応条件で処理する事ができる。

#### (発明の目的および効果)

本発明の目的は、同一反応区域の中において、本質的に上昇式または下降式等逆流動相において、線状性質ガスまたはガソリンからガス油までの留分を含む軽質炭化水素留分の水蒸気熱クラッキング反応と同時に、大部分の沸点範囲が500℃以上にある重質炭化水素投入物の触媒クラッキング反応を実施する事のできる方法および装置を提供することにある。

実質に、公知のように、重質炭化水素の触媒クラッキングは(出願の欧州特許第208,609号参照)、その後の気相反応を可能とするため、

炭化水素の蒸発温度と同等またはこれ以上の温度を必要とする。この蒸発温度がクラッキング反応のものに必要な温度よりはるかに高い場合、一定の接触時間の後に触媒粒子と炭化水素との懸濁媒質の温度を、この媒質中に、より低い沸点を有する液体、例えば軽質留分オイルすなわちLCO(Light Cycle Oil)および重質留分オイルすなわちHCO(Harvy Cycle Oil)を導入する事によって接触クラッキング反応に適した水準まで低下させる事ができる。

またこれらの重質投入物は、アスファルテン、樹脂または多芳香族化合物などの含有多量の炭に、反応条件において実質的なコークス量を生成する傾向があり、このコークス量は場合によってはユニットの熱収支を満足させるために必要な量より多量に高い。

本発明は、重質投入物がコークスを生成するこの特性を利用して、コークスの燃焼に際して重質投入物の蒸発に必要なエネルギーを触媒に与えるのみならず、触媒に対して追加的エネルギーを加

え、反応区域の上流部分において、特にエタン、プロパン、ブタン、軽質ガソリン、ナフサおよびガス油を含む軽質炭化水素の相和な蒸気クラッキングを成すために必要な条件を生じるにある。

従って本発明の目的は、本質的に上昇流式または下降流式の管状反応区域の上流部分において少なくとも一種の軽質炭化水素留分を蒸気クラッキングする少なくとも1段階と、前記反応区域の下流部分において少なくとも一種の重質炭化水素留分を触媒クラッキングする段階と、使用済み触媒粒子を弾道分離する段階と、これらの粒子上に堆積したコークスの少なくとも1つの燃焼区域において触媒を再生する段階と、再生された触媒を反応区域の供給部分に循環させる段階とを含む流動床触媒粒子の存在における石炭炭化水素の転化法において、

前記蒸気クラッキングは、触媒粒子の流動床内部において、前記軽質炭化水素と、この軽質炭化水素量の少なくとも20重量%、好ましくは30乃至50重量%に等しい量の水蒸気とを接触させ

し、ガソリンをそのすぐ下流区域に導入する事ができる。この下流導入区域の温度は、触媒とエタンの接触は極端低下しているが、なおガソリンの熱分解には十分である。またさらに同一の原理に従って、ナフサ留分、つぎにガス油留分を導入する事ができるであろう。

このように、蒸気クラッキング区域は蒸気クラッキングされる飽和軽質炭化水素留分と同数の区域に分割され、これらの区域の反応路長は減縮する。

この場合、通常の流動床クラッキング条件と比較して、反応区域の上流部分に噴射される水蒸気の量が重要である。しかしこの量は従来の蒸気クラッキング法において使用される値よりもはるかに低い。これは、この場合の工程が一定量のコークスの形成が問題にならないからである。実際に、水蒸気の量は蒸気クラッキングされる炭化水素量に対して20〜60重量%、好ましくは30〜50重量%の範囲に含まれる。その結果、蒸気クラッキングに望ましい温度に流動床を保持するた

る事によって実施され、前記接触から発生する温度は650乃至850℃、好ましくは700乃至800℃の範囲内にあり、

重質炭化水素の触媒クラッキングは、反応区域の重質部分から常に流出物を触媒燃焼炉中に噴射する事によって実施され、混合物温度は最初に500乃至650℃の装入物蒸気温度以上に、つぎに重質炭化水素の噴射点のすぐ下流に、反応区域の出口条件において完全に蒸発する炭化水素留分を噴射する事によって、475乃至550℃の温度範囲内に成される方法を提供するにある。

蒸気クラッキングされる軽質炭化水素は、その性質に従って単数または複数の噴射ラインによって反応区域の中に入導する事ができる。さらに詳しくは本発明の方法の特に好ましい実施態様によれば、噴射される種々の炭化水素留分がその沸点の順序で反応区域の上流から下流まで順次に導入され、最軽質留分が最高温度区域の中に入導される。例えば、エタンを反応器の最上流部分に、すなわち再生された触媒が最も熱い噴射区域に導入

めには、オレフィンおよびジオレフィンの重合を防止または少なくとも最小限に成すための水蒸気が多量に反応区域の中に噴射されるほど多量の熱益を加える必要がある。このような熱益転化は、本発明によれば、反応区域の下流部分の重質炭化水素導入物の触媒クラッキングによって得られる。

一部には装置の冶金学的耐性、または一部には本発明の方法を実施するために必要な温度における触媒の安定性の問題に関連する技術的な理由から、鋼網の2層構造を備えた触媒再生装置を使用して、十分に高量の所要量の触媒粒子を提供する事ができる(出願人の欧州特許第184,517号参照)。

本発明の方法の第1の利点は、反応器の上流部分における蒸気クラッキング反応がその非常に高い吸熱性(触媒クラッキング反応の5〜10倍)の故に多量の熱益を必要とする事に関連する。反応器の重量部分におけるこのような多量の熱益費は熱ウエルとして作用し、その結果、他の触媒クラッキングの場合と同様に触媒の消耗量が増

大する。その結果、触媒量とクラッキングされる挿入物量との比（一般にC/N比と呼ばれる）が従来技術の場合よりはるかに高くなり（欧州特許第20台、609号参照）、またその結果として、クラッキングされる重質挿入物の量に対してガソリンとガス油の収率が著しく改良される。特にこのC/N比は反応区域の下流部分において4〜12の範囲に含まれる。

本発明の第2の利点は、エタンまたは若干のガソリン留分などの低沸点軽質留分をエチレン、プロピレン、およびブテンに転化できる事にある。しかもこれは従来の蒸気クラッキングより高い運転条件で実施される。例えば本発明の特に望ましい実施態様によれば、クラッキングユニットの反応流出物分留装置は、それ自体公知のように前記の炭化水素と、軽質ガスおよび2、3または4炭素原子の炭化水素とを逐次的に分留する事ができる。さらに詳しくは、エタンを他のガス流出物から分離して、場合によって他のユニットからくる留分と結合して、反応区域の最も熱い部分の中に、

すなわちガソリンまたはガス油の導入区域の上流の、再生された熱い触媒の導入される区域の中に循環させる事ができる。

この構造においては、反応区域の上流部分において、炭化水の低減する2区域の中に、水蒸気と共に少なくとも2種の留分、すなわち主としてエタンを含有するが場合によってプロパンおよびブタンを含有する留分と、つぎに軽質ガソリンを含有する留分、つぎに場合によってはナフサおよびガス油を噴射する事により、穏和な蒸気クラッキングが実施される。

本発明の特に好ましい実施態様によれば、反応中に生成された2炭素炭化水素を適所に再利用する事によって、プロピレンの生成量を著しく増大する事ができる。そのためには、公知のように分留区域から発生したエタンとエチレンの混合物を利用し、この混合物を例えば業界公知の型の（欧州特許第12、685号、第24、971号、第215、609号または米国特許第4、605、807号参照）エチレンの2量体化あるいはオリ

ゴマー化反応器の中に送り、流出物の分留後に、

一方では未反応のエタンを得て、これを本発明により反応区域の上流部分の入口に循環させ、

一方では、前記オリゴマー化反応から生じる軽質ガソリンを、場合によって他のガソリンと共に低沸点の蒸気クラッキング区域に添加させてプロピレンとブテンの生成量の増大に使用する事ができる。

本発明のもう一つの利点は、反応器の上流部分において蒸気クラッキングにおいて当然に生成される水素が、反応器の下流部分の反応条件において反応して、高沸点生成物の収率を増大する事にある。

従って本発明において使用可能な蒸気クラッキングされる炭化水素留分は、エタン、プロパン、またはブタンなどの飽和軽質ガス、あるいは軽質ガソリン、ナフサまたはガス油などの飽和または不飽和重質炭化水素、さらにはパラフィンまたはスラック・ワックスなどの高沸点のしかし高度にパラフィン系の若干の留分を含む。これらの炭化

水素留分は、大気圧留置ユニット、粘性低下ユニット、ハイドロクラッキングユニット、造粒造ユニット、またはオレフィンオリゴマー化ユニットなどの種々の精製ユニットから得られ、あるいは転化ユニットそのものの流出物とする事ができる。

種和な蒸気クラッキング区域の下流に噴射される主挿入物は触媒クラッキングユニットでの挿入物とする事ができるが、公知の方法と相違し、重質挿入物を使用する事もできる。

本発明によって処理される事のできる挿入物の例として、真空留置ガス油、より重質の炭化水素油、例えば場合によってはトッピングされた原油、および大気圧蒸留残留物または真空蒸留残留物である。これらの挿入物は、必要なら、ハイドロ処理などの前処理を受ける事ができる。特にこれらの挿入物は、アスファルテンの豊富な、10%またはこれ以上のコンラドソン炭素含有量を有する留分を含む事ができる。これらの挿入物は通常の軽質留分によって希釈されまたは希釈されずに使用され、この軽質留分は、すでにクラッキング地

液を授けて蒸留される炭化水素留分、例えばクラッキングガス油、 $LCO$ または $HCO$ とする事ができる。最後にこれらの挿入物は、 $100 \sim 400^\circ\text{C}$ の温度範囲内に予熱する事ができる。

反応区域の上流部分から来る多量の高温触媒の存在の故に、これらのすべての高沸点炭化水素挿入物は、反応区域中に過度に噴霧する事によって容易に蒸発させられる。この場合、炭素質化合物、特に挿入物中のアスファルテンは非常に選択的な熱分解を受けて、下流の反応区域において触媒クラッキングされる軽質生成物を形成する。

このため反応区域の下流部分の中への炭化水素噴射は、ベンチリ型ノズル式噴霧器などの高性能噴霧器によって実施され、液に対して $100$ ミクロン以下、好ましくは $50$ ミクロン以下の最小直径を与える。実際にこのような噴霧器温度により、弱が高温触媒液と接触した時に、ほとんど瞬間的に蒸発される。

挿入物と触媒粒子との混合温度は、挿入物の全成分の完全蒸発を成す程度に高いが、残留王留入

物の下流に $HCO$ または $LCO$ の液状留分など、他の炭化水素留分を噴霧する事により、さらに下流の触媒クラッキングの最終温度とは無関係である。前記の他の液状留分は、触媒クラッキングが最適条件で実施されるように反応区域の他の部分の温度を調節できる温度と量を噴射される。そのため、最終反応温度がクラッキングされる挿入物、クラッキング条件、および所望のランニングの範囲（例えばガソリンのランニング：最終温度 $500 \sim 530^\circ\text{C}$ 、あるいはガス油のランニング：最終温度 $480 \sim 510^\circ\text{C}$ ）に相応する測定値に保持されるように、この装置は蒸発供給量を調節する手段を含む。このようにして、蒸発されるクラッキング挿入物と触媒との混合物の温度は、クラッキング温度をクラッキング流出物の所望の選択性に適合させるように挿入物の露点以上に保持される。

また従って本発明の目的は、本質的に上昇流式または下降流式の反応装置の中において石油留分を触媒粒子と高温接触させる反応区域と、前記

粒子とクラッキングされた前記留分とを再遊分凝する手段と、触媒粒子のストッピング手段と、これらの粒子上に堆積したコーキの焼損によって粒子を再生する手段と、再生された粒子を前記反応器の供給箇所に戻す手段とを含む石油留分の連続流動床型軽化装置において、前記装置は前記環状反応器の上流部分の中に、熱相軽化ガス、ガソリンまたはガス油などの少なくとも一種の軽質炭化水素留分を、この炭化水素の少なくとも $20$ 重量%、好ましくは $30 \sim 50$ 重量%に等しい量の水蒸気と共に噴射する手段を含む。その結果、常例流動床の中においても $500 \sim 850^\circ\text{C}$ の温度の混合物が得られ、また前記装置は前記反応器の下流部分において、より重質の少なくとも一種の炭化水素挿入物を、混合物温度がこの炭化水素の蒸発温度より高く $500 \sim 650^\circ\text{C}$ の範囲に含まれる条件下で蒸化噴霧する第1手段と、反応区域の出口条件において完全に蒸発する炭化水素留分を噴射するために前記重質炭化水素挿入物の噴射区域のすぐ下流に配置された第2蒸化噴射とを

含む装置を提供するにある。

軽化流出物のこの温度は、重質挿入物の噴射区域の下流に、所定量の $LCO$ または $HCO$ を蒸化噴射する事によって $475 \sim 500^\circ\text{C}$ の範囲内に保持される。この蒸化は、重質挿入物の場合と同様に、頻の少なくとも $80\%$ が $100$ ミクロン以下の直径を示す微細の泡のインゼクタによって実施される。

本発明は前記の説明のみに限定されるものでなく、その主旨の範囲内において任意に変更実施できる。従って、反応区域の下流部分に導入される重質炭化水素の流量と上流部分に導入される軽質炭化水素（特にエタンおよびガソリン）の流量との比は、大きな範囲内で、例えば、 $20 \sim 1.50$ の範囲内で変動する事ができる。

本発明の方法を実施するため、触媒クラッキング能力を有するあらゆる種類の触媒を使用する事ができる。特に望ましい触媒の種類は、多孔表面積を有し、挿入物分子が細孔中の活性部位と接触する事のできるものである。この種類の中には、特

にケイ酸塩、またはアルミノケイ酸塩がある。特に各種の金属硫化物、硫化物組合せ、例えばシリカ、アルミナ、マグネシア、硫化チタン、硫化バリウムおよびその混合物、並びに副反応生成物と焼かけまたは非焼かけ粘土との混合物を含有する固体の上にゼオライトを含有する触媒が搭載されている。もちろん触媒組成は、いずれかの工程段階を促進する単独または複数の化合物を含有する事ができる。特に触媒は、再生に際してコークスの燃焼を促進する化合物を含有する事ができる。

## 【実施例】

以下、本発明を図面に示す実施例について詳細に説明する。この図は、特に高温に加熱される触媒の完全再生に適用した上昇密度反応または「ライズ」と2基の反応室とを備えた流動床式転化組立体に対する本発明の応用例を示す。

この図に示す上昇流動床転化装置の本質的部分は、反応塔1、すなわち挿入物エレベータまたはライズと呼ばれる。このライズはその底部からライン2によって再生された触媒粒子を受け、そ

の量は弁3によって調整される。再生された触媒粒子は、ライズ底部にライン4によって送られ、デフューザによって試験される水蒸気またはガスによって流動化される。

特にエタンから成る軽質飽和ガスが、ライン10から水蒸気を補足されて、ライン6によってデフューザ7からライズの中へ導入される。従ってこの反応室中の750℃以上、好ましくは800℃以上の温度がこの軽質飽和ガスの蒸気の熱クラッキングを生じる。この第1蒸気クラッキング区域の下部において、ライン9を介してデフューザ8によって噴射されるガソリン留分またはガス抽出物が、前記より低い温度レベル、150〜750℃の温度で分解される。またこの場合にもライン10によって水蒸気が追加される。

ガス油よりも重要な炭化水素導入物がライン12からインゼクタによって反応室の中に導入され、その量は反応塔1のこの部分の温度が導入物の蒸発温度以上または同等となる量とする。つぎに、ライン13から単独または複数のインゼクタ

14を通して、軽質希釈剤(LCO)または重質希釈剤(HCO)などの炭化水素を噴射する事によって、混合物流を触媒クラッキングに適した温度すなわち475℃〜900℃の温度に成す事が望ましい。

反応塔1はその頂点においてケーシング15中に開き、このケーシングは同心構造であって、その中で、クラッキングされた挿入物が分離されると同時に、使用済みの触媒粒子のストリップングが実施される。ケーシング15の中にサイクロン式または非サイクロン式弾道分解システムが配置され、流出する炭化水素はケーシング15の頂点に置かれた排出ライン16によって排出されるが、使用済み触媒粒子はケーシング15の底部に下降し、この底部にライン17から、視覚的に配置された複数のデフューザ18を通してストリップングガスが供給される。このようにストリップングされた粒子が導管19を通して再生器に向かって排出され、この導管19の上に調整弁20が設けられる。

この図に図示の再生器は、触媒粒子上に堆積したコークスを炭素の存在において燃焼させる第1区域21を含む。すなわち、堆積コークスはライン22からデフューザ23を通して再生器底部に噴射される空気によって燃焼される。燃焼ガスはサイクロンの中において触媒粒子から分離され、燃焼ガスはライン25によって排出されるが、部分的に再生された触媒粒子は、ライン28から空気を供給される中心導管27によって第2燃焼区域26に送られる。この第2区域26の底部にも、ライン30からデフューザ29を通して空気が供給される。再生された触媒粒子は側面の環状ケーシング31の中に排出され、つぎに導管2を通過してエレベータ1の底部に搬送される。第2区域26の上部から排出された燃焼ガスはサイクロン32の中で処理される。このサイクロンは燃焼室の外部にあり、その底部から触媒粒子が導管33によって第2区域26の中に戻され、燃焼ガスはライン34から排出される。

さらにストリップング区域15からライン16



特開平1-294794(8)

を通して出る反応流出物は分留装置35の中に送られ、この分留装置35は、

—ライン36によって軽質ガスまたは乾燥ガス（特に水素、メタン、エタン、エチレン、 $\text{H}_2$  および $\text{H}_2$  Sの $\text{C}_2$  ないし $\text{C}_3$  炭化水素から成る混合物）を分離し、これらのガスはつぎに他の分留装置37の中で処理されて、公知のようにライン38から出るエタンおよびエチルとライン39から出る $\text{C}_4$  ないし $\text{C}_5$  炭化水素とを分離する。

—ライン40からガソリン留分を分離する。その沸点範囲は留分 $\text{C}_5$  から160～220℃前後までである。

—ライン41から、 $\text{LCO}$ と呼ばれるガス抽出分、その沸点範囲は大体160～220℃（分留開始）から320～380℃（分留終了）までである。

—ライン42から、 $\text{HCO}$ と呼ばれる利用度の低い（低粘度燃料の成分）重質留分。その沸点範囲は320～380℃（分留開始）と480～500℃（分留終了）の範囲内にある。

—最後にライン43から、重質残留物。これは最重質の最もクラッキングの困難な生成物を含み、また相当量の触媒粉末を含む。この残留物は大体400℃以上の沸点を有し（しかしまた320～380℃以上の沸点のすべての重質残留物を含む）は一般に「触媒スラリー」と呼ばれる。

本発明の特に好ましい実施態様によれば、ライン38から出るエタンとエチレンがオリゴマー化反応器44の中に導入される。つぎに分留装置45がライン46から、エタンと未反応のエチレンとを抽出させ、オレフィン系の軽質ガソリン（沸点30～100℃）はライン47によって抽出される。従ってライン46は、このようにして回収されたエタンをライン46によって反応器の上流部分に循環させる事ができ、また同記のようにして回収されたガソリンはそのものとして利用され、あるいはプロピレンの生成を最大に促すためライン9に循環されて、蒸気クラッキングされる。

最後に分留区域35から出た $\text{HCO}$ の一部がライン42によってライン13に循環され、反応塔1の下流の反応温度を調節するために使用される。この温度調節は弁48によって実施され、その流量は、好ましくは反応器の出口に配置されたセンサによって測定された温度に対応するように調整される。

同様に、弁49と50はそれぞれライン9と6から反応区域の上流部分に導入される軽質炭化水素の量をこの部分で測定された温度に対して調節し、この温度を650～850℃の範囲内に保持してこの費用で本発明による蒸気クラッキングを促進する。

第1図に示す型の2再生区域を有する上昇流固定床の同一ユニットの中で、ガソリン留分（ストレートラン留分）と挿入物AとしてのSHENGLI型潤滑の大気圧重質残留物とを使用して、下記のテストを実施した。これらの挿入物は下記特性を有する。

ガソリン 挿入物A		
—密度（15℃）	0.875	0.885
—残留された体積%	50℃： 20	—
	70℃： 70	—
	100℃： 99	—
—炭素含量%	450℃： —	20
	550℃： —	45
	850℃： —	70
—パラフィン/ナフテン/ 芳香族（重量%）：	77/17/6	
— $\text{H}_2$ （重量%）	15.4	12.1
—S（重量%）	—	1.0
—全N（重量%）	—	0.6
—C（重量%）	—	8.1
— $\text{Ni} + \text{V}$ (ppm)	—	40

超安定ゼオライトと最重質炭化水素分子のクラッキングに適した基質とを含む市販の触媒を使用する。このテストにおいては、順次に反応区域上流にエタンとガソリン、つぎに挿入物A、下流に特定量の $\text{HCO}$ を下記の条件で導入した。

特開平1-294794 (9)

ライザの上流区域:

エタン噴射

-再生された触媒の温度 (°C):	800
-再生された触媒の流量 (l/h):	720
-320°Cの蒸気流量 (l/h):	40
-エタン流量 (l/h):	5
-混合物温度 (°C):	785

ガソリン噴射

-320°Cの蒸気流量:	1
-150°Cのガソリンの流量:	20
-混合物温度 (°C):	725

ライザの下流区域:

挿入物の噴射

-320°Cの蒸気流量 (l/h):	2.5
-380°Cでの挿入物Aの流量:	100
-混合物の温度 (°C):	575

HCOの蒸気噴射

-200°CでのHCO流量:	25
-320°C蒸気の流量:	0.5
-混合物の温度 (°C):	530

-反応終了時の温度 (°C):

525

転化反応の流出物の回収後に、これを分析する。

分析結果 (転化されるべき炭化水素含量、すなわちエタン、ガソリンおよび大気圧凝縮残留物に対する重量%) それ自体が通常の方法に對する本発明の方法の利点を示す。その結果は下記である。

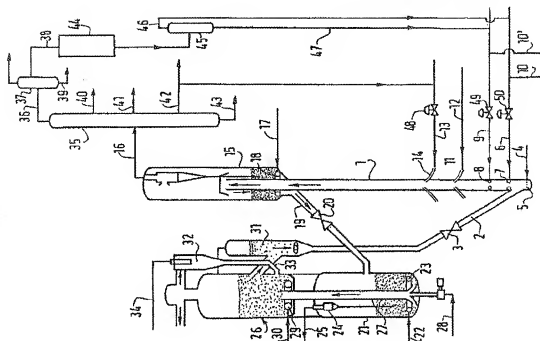
	重量%
H <sub>2</sub> S + N H <sub>3</sub>	0.7
H <sub>2</sub>	0.4
C <sub>1</sub>	2.3
C <sub>2</sub>	3.1
C <sub>2</sub> (オレフィン系)	0.8
C <sub>3</sub>	1.0
C <sub>3</sub> (オレフィン系)	0.1
C <sub>4</sub>	2.0
C <sub>4</sub> (オレフィン系)	0.5
留分 (C <sub>5</sub> ~ 220°C)	29.3
留分 (220 ~ 360°C)	18.5
留分 (360°C +)	4.4
コークス	7.7

4. 図面の簡単な説明

付図は本発明の流動床炭化水素転化方法を実施する装置の概略図である。

1...反応塔、7...エタンデフューザ、8...ガソリンデフューザ、10、10'...水蒸気供給管、11...挿入物ノズル、14...HCOノズル、15...セパレータ、21...第1燃焼区域、26...第2燃焼区域、35...分留塔、44...オリゴマー化装置、45...分留塔。

出願人 代理人 佐藤 一 郎



第1頁の続き

②発明者

ジャン・ベルナル、  
シゴー

フランス国ポークルソン、ブルバル、ド、ラ、レビエ  
ブリク、18

②発明者

ジャン・クロード、ク  
ルーセル

フランス国モンティビリエール、アモー、ド、ラ、ペイエ  
ニエール（番地なし）

特 許 正 審 (方式)

平成 1 年 5 月 30 日

特許庁長官 吉 田 文 雄 殿

1 事件の表示

昭和 63 年特許願第 335711 号

2 発明の名称

歯磨紙巻紙筒子の存在における石綿混入米飯  
の酸化防止およびこの方法を実施する装置

3 補正をする旨

事件との関係 特許出願人

コンバニエ、ド、ラファイサージュ、エ、ド、  
ディストリビューション、トール、フランス

4 代理人

( 郵便番号 106 )  
東京都千代田区丸の内三丁目二番三号  
〔〒100東京 (217)2321 大代表〕

6428 弁護士 佐 藤 一

5 補正命令の日付

発達日 平成 1 年 4 月 25 日

6 補正の対象

明細書

7 補正の内容

明細書の修正 (内容に誤謬なし)

方式  
有 効

